


POLYMERIC FLUORESCENT SUBSTANCE AND ITS MANUFACTURE, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP9045478 (A)

Also published as:

Publication date: 1997-02-14

 JP3367064 (B2)

Inventor(s): ONISHI TOSHIHIRO; NOGUCHI MASANOBU; DOI HIDEJI;
OSHIMA MAKIKO +

Applicant(s): SUMITOMO CHEMICAL CO +

Classification:

- **international:** C08G61/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;
C08G61/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14;
(IPC1-7): C08G61/00; H05B33/14

- **European:**

Application number: JP19960014118 19960130

Priority number(s): JP19960014118 19960130; JP19950014963 19950201;
JP19950121303 19950519

Abstract of JP 9045478 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the polymeric fluorescent substance which emits intensive fluorescent light, and is soluble to catalyst by specifying its terminal structure in the polymeric fluorescent substance which emits fluorescent light in a solid state, and has both a repeating unit and its number average molecular weight specified.;

SOLUTION: In polymeric fluorescent substance where it emits fluorescent light in a solid state, includes more than one kind of a repeating unit indicated by a formula I (Ar1 represents an allylen group or a heterocyclic compound composed of more than four but less than twenty carbon atomic numbers, which have a shear in conjugated combination, the total of repeating units is more than 50 moles of the whole repeating units, and number average molecular weights converted into polystyrene is 10<3> to 10<7>), and the terminal structure of a polymeric fluorescent substance shall be indicated by a formula II (Ar2 represents an aryle group or a heterocyclic compound composed of more than four but less than fifty carbon atomic numbers, which have a shear in conjugated combination, and R3 and R4 independently represent an alkyl group composed of hydrogen, and carbon number of 1 to 20,; and an aryle group composed of carbon number of 6 to 20 and the like respectively.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45478

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	
C 0 8 G 61/00	N L F		C 0 8 G 61/00	N L F

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-14118	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月30日	(72) 発明者	大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-14963	(72) 発明者	野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平7(1995)2月1日	(72) 発明者	土居 秀二 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願平7-121303		
(32) 優先日	平7(1995)5月19日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

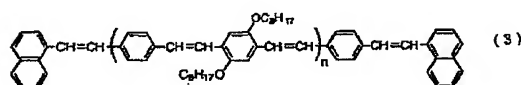
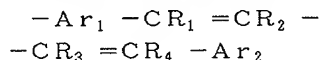
(54) 【発明の名称】 高分子蛍光体とその製造方法および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 溶媒に可溶であり、蛍光の量子収率が高く、安定性も優れた高分子蛍光体とその製造方法、および該高分子蛍光体を用いて塗布法により容易に作成できる高発光効率、長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 〔I〕 固体状態で蛍光を有し、下記式

(1) で示される繰返し単位を1種類以上含み、かつ



それらの繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体において、該高分子蛍光体の末端構造が下記式(2)で示されるものである、具体的には、例えば下記式(3)で示される高分子蛍光体。

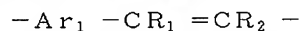
(1)

(2)

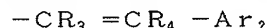
および、これらの高分子蛍光体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【特許請求の範囲】

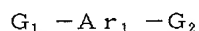
【請求項1】 固体状態で蛍光を有し、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^6$



〔ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭



〔ここで、 Ar_2 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上50個以下からなるアリール基または複素環化合物基、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕



〔ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有し、重合の際に炭素-炭素二重結合を生成する基を示す。〕

【化4】



〔ここで、 Ar_2 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 G_3 は水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有し、 G_3 は式(3)の G_1 および/または G_2 と反応し、炭素-炭素二重結合を生成する基を示す。〕

【請求項3】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項1記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7である高分子蛍光体において、該高分子蛍光体の末端構造が下記式(2)で示されるものであることを特徴とする高分子蛍光体。

【化1】

(1)

素数4～20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

【化2】

(2)

【請求項2】 下記式(3)で示されるモノマー種類以上を重合後、得られた高分子と下記式(4)の化合物を反応させることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体の製造方法。

【化3】

(3)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子蛍光体とその製造方法および該高分子蛍光体を用いて作成された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とすることがある。）に関する。詳しくは、強い蛍光を有する溶媒可溶性の高分子蛍光体とその製造方法およびそれを用いて作成される高発光効率、長寿命の有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子とすることがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。このような無機EL素子の改良の観点から、有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する素子（特開昭59-194393号公報）や、高分子を発光材料とした素子（WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報）が報告されている。これら有機材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子は、無機EL素子に比べ、低電圧直流駆動、高輝度に加えて多色の発光が容易に得られるという特長がある。

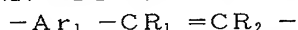
【0003】 これまでに報告された高分子の発光材料として、WO9013148号公開明細書には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行なうことにより共役系高分子に変換されたポリ-p-フェニレンビニレン薄膜や、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特長を有するポリ-2,5-ジアルコキシ-p-フェニレンビニレン等の共役系高分子が例示されている。末端を置換し

たポリマーとしては、末端にニトロ基を有するポリ-*p*-フェニレンビニレンが報告されている(特開平04-103621号公報)。しかし、このポリマーの発光特性やEL特性については検討されていない。

【0004】その他に高分子発光材料として共役系と非共役系を分子内に含有する高分子蛍光体やビニレン基にシアノ基を導入したポリ-*p*-フェニレンビニレン誘導体が報告されている[ネイチャー(Nature)第365巻、628頁(1993年)]。共役系と非共役系を分子内に有する高分子蛍光体としては2,5-ジメトキシ-*p*-フェニレンエチレン構造と*p*-フェニレンビニレンのランダム共重合体[ネイチャー(Nature)第356巻、47頁(1992年)]やフェニレンビニレン構造と脂肪族炭化水素をエーテル結合で連結した高分子[マクロモレキュルズ(Macromolecules)第26巻、1188頁(1993年)]がある。

【0005】

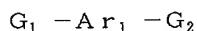
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまで報告された有機EL素子に使用された高分子蛍光体は、炭素-炭素二重結合を生成する反応を利用して、二官能性のモノマーを重合し、ポリアリーレンビニレン誘導体を得ている。これまでは発光特性について高分子蛍光体の繰り返し構造を変更し改良する試みが主であり、素子の寿命について高分子発光材料の構造を変更し改良する試みは報告されていない。これらの高分子蛍光体の重合機構を調べてみると、重合で得られる高分子の重合末端には重合活性基が残存している場合もあり、有機EL素子中で通電や発光に伴い重合活性基が作用して、その発光特性が変化する懸念がある。また、高分子



[ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭



[ここで、 Ar_2 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上50個以下からなるアリール基または複素環化合物基、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。]



[ここで、 Ar_1 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有し、重合の際に炭素-炭素二重結合を生成する基を示す。]

蛍光体について重合末端を安定な構造へ変換したものは知られていなかった。さらに、分子末端に重合活性基が残存する影響についても明らかではなかった。このように、蛍光の量子収率や有機EL素子の発光効率が高く、しかも安定な材料が求められている。

【0006】本発明の目的は、溶媒に可溶であり、蛍光の量子収率が高く、安定性も優れた高分子蛍光体とその製造方法、および高分子蛍光体を用いて塗布法により容易に作成できる高発光効率、長寿命の有機EL素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて、高分子蛍光体を発光層として用いた有機EL素子の発光効率および素子寿命を向上させるために鋭意検討した結果、主鎖として共役結合を有し、分子末端にアリール基や複素環化合物基を有する高分子蛍光体が高い蛍光の量子収率を示すこと、および該高分子蛍光体を用いることにより塗布法で容易に有機EL素子が作成でき、しかもこの有機EL素子は高発光効率、長寿命を示すことを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は次に記す発明である。

〔1〕固体状態で蛍光を有し、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子蛍光体において、該高分子蛍光体の末端構造が下記式(2)で示されるものであることを特徴とする高分子蛍光体。

【化5】

(1)

素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。]

【化6】

(2)

【0009】〔2〕下記式(3)で示されるモノマー1種類以上を重合後、得られた高分子と下記式(4)の化合物を反応させることを特徴とする〔1〕記載の高分子蛍光体の製造方法。

【化7】

(3)

【化8】



(4)

[ここで、 Ar_2 は、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上50個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基、 G_3 は水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を有

し、 G_3 は式(3)の G_1 および/または G_2 と反応し、炭素-炭素二重結合を生成する基を示す。]

【0010】〔3〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が〔1〕記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

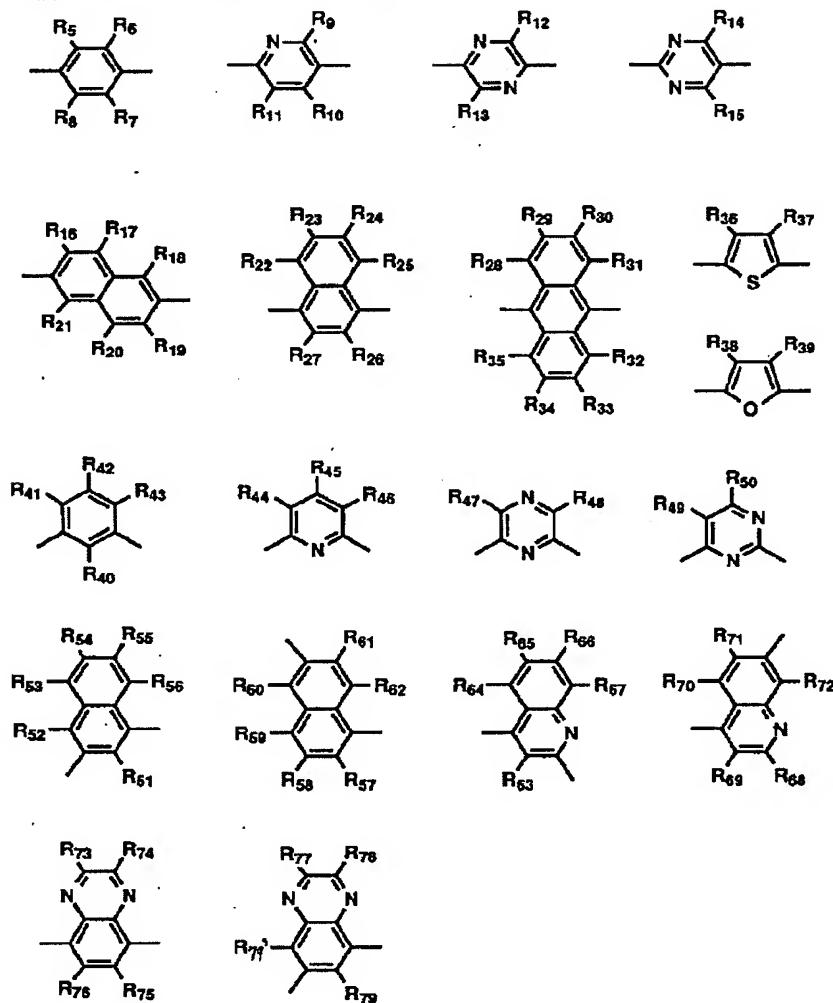
【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の式(1)で示す高分子蛍光体は炭素-炭素二重結合を形成する反応で重縮合により得られるが、式(1)の A_{r1} としては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなる二価のアリーレン基

または複素環化合物基である。ここで A_{r1} は、炭素と水素のみからなる六員環、炭素、水素および窒素からなる六員環、酸素、窒素または硫黄のうち1種類以上と炭素、水素からなる五員環からなる群から選ばれた環構造のうち少なくとも1つ、または該環構造を含む縮合環を含むことが好ましい。ここで、縮合環とは、2つまたはそれ以上の環がそれぞれ2個またはそれ以上の原子を共有した形で一体となっているものを意味する。

【0012】具体的には、下記化9に示す2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体基またはそれらを組み合わせて得られる基が例示される。

【化9】



〔ここで $R_5 \sim R_{79}$ 、 $R_{79'}$ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【0013】これらのなかで1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、9, 10-アントリレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基、およびそれらの核置換誘導体、1, 3-フェニレン基、1, 3-ナフチレン基、

2, 6-ピリジンジイル基、2, 4-キノリンジイル基、およびそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは1, 4-フェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、2, 5-ピリジンジイル基、2, 5-チエニレン基、1, 3-フェニレン基、2, 6-ピリジンジイル基、2, 4-キノリンジイル基、およびそれらの誘導体である。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。また、式(1)の繰り返し単位中のビニレン基に結合した R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基である。

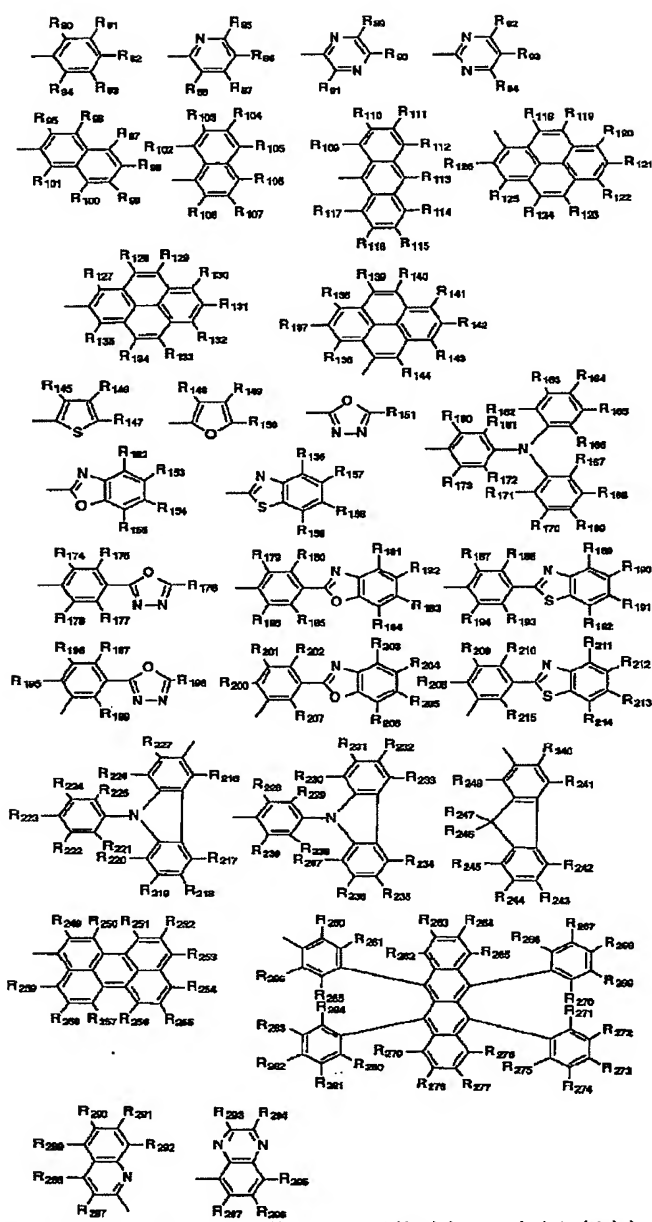
【0014】具体的には、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4- $C_1 \sim C_{14}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{14}$ は炭素数1~14であることを示す。以下も、同様である。)、4- $C_1 \sim C_{14}$ アルキルフェニル基、1-ナフ

チル基、2-ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては2-ピリジル基、2-キノリル基などが例示される。

【0015】本発明の高分子蛍光体の末端構造は前記式(2)で示されるものである。本発明の目的を損なわない範囲で、本発明の高分子蛍光体として式(2)以外の末端構造を有する高分子を含んでいてもよい。本発明の高分子蛍光体の式(2)で示される末端基の Ar_2 としては、共役結合に関与する炭素原子数が4~50のアリール基または複素環化合物基である。ここで Ar_2 は、炭素と水素のみからなる六員環、炭素、水素および窒素からなる六員環、酸素、窒素または硫黄のうち1種類以上と炭素、水素からなる五員環からなる群から選ばれた環構造のうち少なくとも1つ、あるいは該環構造を含む縮合環を含むことが好ましい。ここで、縮合環とは、2つまたはそれ以上の環がそれぞれ2個またはそれ以上の原子を共有した形で一体となっているものを意味する。具体的には、下記化10に示す1価の芳香族化合物基またはその誘導体基が例示される。

【0016】

【化10】



(R₈₀~R₂₉₇ は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

これらのなかでフェニル基、1-ナフチル基、9-アントリル基、2-ピリジル基、2-チエニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基およびそれらの誘導体

が好ましい。さらに好ましくは、1-ナフチル基、9-アントリル基、オキサジアゾリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、2-フルオレニル基、2-キノリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基、9-フェニル-3-カルバゾリル基およびそれらの誘導体であり、特に好ましくは1-ナフチル基、9-アントリル基、1-ピレニル基、2-フルオレニル基およびそれらの誘導体である。

【0017】式(2)に含まれる末端基のビニレン基に結合するR₃、R₄は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭

素数4～20の複素環化合物基ならびにシアノ基からなる群から選ばれる基である。具体的には、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4-C₁～C₁₄アルコキシフェニル基、4-C₁～C₁₄アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては2-ピリジル基、2-キノリル基などが例示される。

【0018】本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、式(1)で示される繰返し単位を1種類以上含み、かつそれらの繰返し単位の合計が全繰返し単位の50モル%以上である。繰返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰返し単位の合計が全繰返し単位の70%以上であることがより好ましい。

【0019】本発明の高分子蛍光体の重合度は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^7$ であれば特に限定されず、繰返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には式(1)で示される繰返し単位の合計数が好ましくは4～10000、さらに好ましくは5～3000、特に好ましくは8～2000である。分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0020】なお、本発明の高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端が三つ以上ある場合も式(2)の末端基を含むことが望ましい。

【0021】本発明の高分子蛍光体は、溶剤に溶解させて成膜することができるが、より溶解性に優れ、成膜性のよい重合体を得るためには、1つの共役部分当たりになくとも1つ、炭素数4～20のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基；炭素数6～20のアリール基もしくはアリールオキシ基；または炭素数4～20の複素環化合物基を置換基として1個以上核置換されたアリール基または複素環化合物基が含まれることがより好ましい。

【0022】これらの置換基としては以下のものが例示される。炭素数4～20のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

また、炭素数4～20のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。炭素数4～20のアルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルオキシ基、ドデシルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、4-C₁～C₁₄アルコキシフェニル基(C₁～C₁₄は炭素数が1～14のいずれかの数であることを示す。)、4-C₁～C₁₄アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。炭素数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-、3-または4-ピリジル基などが例示される。

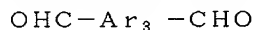
【0023】これら置換基の数は、高分子の分子量と繰返し単位の構成によっても異なるが、溶解性の高い共重合体を得る観点から、これらの置換基が分子量600当たり1つ以上であることがより好ましい。該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、含ハロゲン炭化水素、芳香族炭化水素、環状エーテル系化合物等であり、具体的にはクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1wt%以上溶解させることができる。

【0024】有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

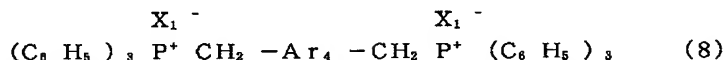
【0025】本発明の高分子蛍光体の製造方法としては炭素-炭素二重結合形成反応により、式(1)で示す繰返し単位を含む高分子を合成し、ついで、式(2)の末端基を形成する。本発明で用いる炭素-炭素二重結合を形成する反応にはWittig反応、脱ハロゲン化水素法、スルホニウム塩分解法、Knoevenagel反応などが例示される。このとき、式(3)の2つの重合活性基を有する化合物を一種以上用いて重合する。本発明に用いる式(3)のG₁とG₂は用いる炭素-炭素二重結合を形成する反応によって適宜選択する。

【0026】例えば、Wittig反応ではG₁とG₂がアルデヒド基である化合物と、G₁とG₂がホスホニウム塩である化合物を反応させる。すなわち、たとえば式(7)で示すジアルデヒド化合物と式(8)で示すジ

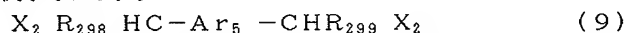
ホスホニウム塩化合物を反応させる。 Ar_3 と Ar_4 は同一の基でも異なる基でもよい。これらが異なる場合には交互共重合体を得られる。さらに、二種類以上のジアルデヒド化合物および／または二種類以上のジホスホニウム塩化合物を用いればそれらすべての共重合体を得られる。



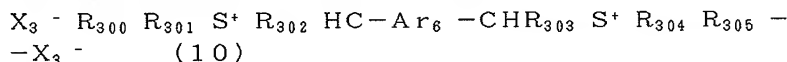
【化12】



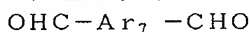
〔 Ar_3 と Ar_4 は、それぞれ独立に式(1)中の Ar_1 で示される基から選ばれる。 X_1^- は対イオンでハロゲン化物イオンなどが例示される。〕



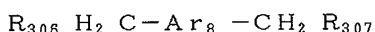
〔 Ar_5 は式(1)中の Ar_1 で示される基と同義の基、 X_2 はハロゲン原子、 R_{298} 、 R_{299} はそれぞれ独立に水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~18のアリール基、および炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕



〔 Ar_6 は式(1)中の Ar_1 で示される基と同義の基、 X_3 はハロゲン原子、 R_{302} 、 R_{303} はそれぞれ独立に水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基、 R_{300} と R_{301} 、 R_{304} と R_{305} はそれぞれ独立に炭素数1から10までのアルキル基または R_{300} と R_{301} 、 R_{304} と R_{305} がそれぞれ独立に環構造をとっている炭素数4以上のシクロアルキル基である。〕



【化16】



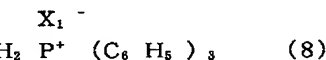
〔 Ar_7 と Ar_8 はそれぞれ独立に、式(1)中の Ar_1 で示される基と同義の基、 R_{306} と R_{307} はそれぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

具体的には、相当するジアセトニトリル化合物、例えば、*m*-フェニレンジアセトニトリルと、相当するジアルデヒド化合物、例えば、2,5-ジオクチルオキシテレフタルアルデヒドを、エチルアルコール／クロロホルム混合溶媒中で、ナトリウムメトキシドを用いて重合させる例などが挙げられる。二種類以上のジアセトニトリルおよび／または二種類以上のジアルデヒド化合物を反応させれば、それらすべての共重合体を得られる。さらに、Wittig反応と Knoevenagel反応は、どちらもリチウムエトキシド等を用いて行なうことができるので、ジアルデヒド化合物、ジホスホニウム塩化合物およびジアセトニトリル化合物を相当量ずつ混合

ウム塩化合物を用いればそれらすべての共重合体を得られる。

【化11】

(7)



【0027】また、脱ハロゲン化水素法では両端にハロゲン化メチル基が結合した芳香族化合物を重縮合する。

【化13】

素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【0028】また、スルホニウム塩分解法では両端にスルホニウム塩が結合した芳香族化合物を重縮合する。

【化14】

【0029】さらに、Knoevenagel反応ではジャーナル・オブ・オルガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)第25巻、813頁(1959年)、マクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.)第74巻71頁(1964)等に記載されている方法と同様な方法を用いて共重合体を得ることができる。すなわち、式(11)に示すジアルデヒド化合物と式(12)で示す化合物とを重縮合する。

【化15】

(11)

(12)

して反応させれば、これらすべての共重合体を得られる。

【0030】ついで、重合後に活性な末端基を式(4)で示す1官能化合物と反応させる。式(4)で示す G_3 基は用いる反応、あるいは官能基の異なる2種類のモノマーを重縮合した場合には反応に用いたモノマーの多少により適宜選択する。すなわち、Wittig反応では末端がホスホニウム塩またはアルデヒドであるので、式(4)の G_3 で示される基としてはそれぞれに対してアルデヒド基またはホスホニウム塩が選ばれる。脱ハロゲン化水素法ではハロゲン化メチル基、スルホニウム塩分解法ではスルホニウム塩基、また、Knoevenagel反応ではアルデヒド基または活性メチレン基、例えばアセトニトリル基であるので、それぞれの重合末端と反応する G_3 基を選び、式(4)の化合物を反応させる。これらのうち、Wittig反応や Knoevenagel反応による方法が、反応の制御や収率の点で好ましい。

【0031】より具体的に、本発明の高分子蛍光体の1

つの例であるアリーレンビニレン系共重合体の合成法を説明する。Wittig反応によりアリーレンビニレン系共重合体を得る場合として、具体的にはまず、ビス(ハロゲン化メチル)化合物、例えば、2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロリドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、これと式(1)の構造を含むジアルデヒド化合物、例えば、テレフタルアルデヒドとを、エチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるWittig反応により、アリーレンビニレン系共重合体を得られる例が挙げられる。二種類以上のジホスホニウム塩および/または二種類以上のジアルデヒド化合物を反応させればそれらすべての共重合体を得られる。さらに、式(2)の構造を含むハロゲン化メチル化合物、例えば、9-クロロメチルナフタレンをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、これと、先に得られたアルデヒド末端をもつアリーレンビニレン系共重合体とを、先ほどと同様に、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるWittig反応により、末端を置換された共重合体を得られる例が挙げられる。また、これらの重合体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

【0032】本発明の高分子蛍光体を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に、本発明の高分子蛍光体からなる発光材料が用いられておれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。例えば、該高分子蛍光体からなる発光層、もしくは該高分子蛍光体と電荷輸送材料(電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する)との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含有する電子輸送層および/または陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。また、発光層や電荷輸送層は1層の場合と複数の層を組み合わせた場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該高分子蛍光体および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

【0033】本発明の高分子蛍光体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベン

ゾキノロンおよびその誘導体、ナフトキノロンおよびその誘導体、アントラキノロンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体等が例示される。

【0034】具体的には、特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。正孔輸送材料としてはトリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンおよびその誘導体、アントラキノロンおよびその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、正孔輸送材料としては4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送材料としては2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0035】発光層と電極の間に電荷輸送層(正孔輸送層および電子輸送層の総称を意味する。)を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸送層を形成すればよい。また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1~40重量%であり、より好ましくは2~30重量%である。

【0036】本発明の高分子蛍光体と共に使用できる公知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチン系、キサントン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。発光材料の使用量は使用する化合物の種類によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、高分子蛍光体に対して、0.01~10重量%であり、更に好ましくは0.1~3重量%である。

【0037】次に、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NESEAなど）、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等が用いられる。

【0038】次いで、この陽極上に発光材料として上記重合体、または該重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としてはこれら材料の溶解液、溶液または混合液を使用してスピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法が例示されるが、溶液または混合液をスピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法により成膜するのが特に好ましい。

【0039】発光層の膜厚としては、好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2nm～500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには5～200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30～300℃、さらに好ましくは60～200℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0040】また、該発光層と電荷輸送層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極の上に正孔輸送層を形成する、および／または発光層を設けた後にその上に電子輸送層を形成することが好ましい。

【0041】電荷輸送層の成膜方法としては、特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法、または高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のスピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スクリーン印刷法等の塗布法を用いることができる。混合す

る高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。電荷輸送性の高分子化合物であれば、低分子電荷輸送材料と混合しなくても電荷輸送層に用いることができる。

【0042】高分子化合物としては例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）およびその誘導体、ポリ（2,5-エニレンビニレン）およびその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【0043】電荷輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の膜厚は好ましくは1nm～1μm、さらに好ましくは2nm～500nm、特に好ましくは5nm～200nmである。

【0044】次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0045】

【作用】本発明において、該高分子蛍光体が発光材料として優れているのは、融点や分解温度が比較的高いので熱的に安定で、また末端重合活性基を不活性基で置換しているために化学的にも安定となり、蛍光の量子収率が高くなるものと考えられる。また塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、非常に容易に高発光効率で長寿命の有機EL素子を作製することができる。

【0046】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

参考例1

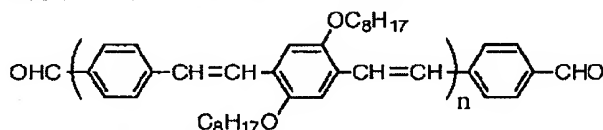
<高分子蛍光体Aの合成> 2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジクロリドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9.56重量部、テレフタルアルデヒド1.74重量部を、ク

クロロホルムに溶解させた。1.56重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのクロロホルム溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、イオン交換水、エチルアルコールを加えてから濃縮し、クロロホルムに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体3.02重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体Aと呼ぶ。高分子蛍

光体Aの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルが9.94 ppmに見られた。アルデヒドプロトンの積分値と酸素原子に結合したメチレンプロトンの積分値との比較から、数平均重合度 n は5.3個であった。

【0047】高分子蛍光体Aの繰返し単位とその末端構造を下記に示す。

【化17】



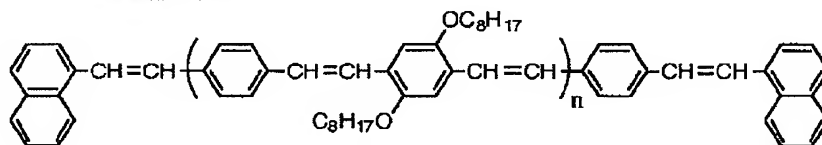
該高分子蛍光体Aのポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.20×10^3 であった。ポリスチレン換算の数平均分子量から求めた数平均重合度 n は4.5であった。該高分子蛍光体Aの構造については $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

【0048】実施例1

<高分子蛍光体1の合成>9-クロロメチルナフタレンをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩2.24重量部、参考例1で得た高分子蛍光体Aの2.00重量部を、トルエンとエタノ

ールに溶解させた。0.80重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩と高分子蛍光体Aの溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、イオン交換水、エチルアルコールを加えてから濃縮し、トルエンに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体1.11重量部を得た。これを高分子蛍光体1と呼ぶ。高分子蛍光体1の繰返し単位とその末端構造を下記に示す。

【化18】



該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.56×10^3 であった。ポリスチレン換算の数平均分子量から求めた数平均重合度 n は4.7であった。該高分子蛍光体1の構造については $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

【0049】<吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定と蛍光の量子収率の評価>高分子蛍光体1重合体は、クロロホルムに容易に溶解させることができた。その0.2%クロロホルム溶液を石英板上にスピコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製自記分光光度計UV365および日立製作所製蛍光分光光度計850を用いて測定した。蛍光の量子収率の算出には410 nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。蛍光強度は、横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトル

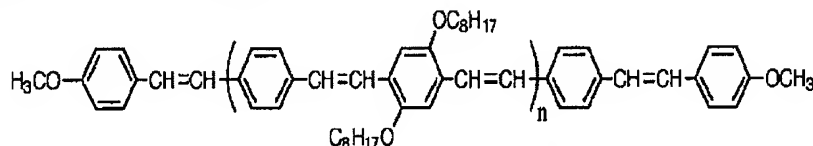
の面積を、410 nmでの吸光度で割ることにより相対値として求めた。この高分子蛍光体1の蛍光強度は、表1に示すとおり、強かった。

【0050】実施例2

<高分子蛍光体2の合成>9-クロロメチルナフタレンの代わりに4-メトキシベンジクロライドより得られたホスホニウム塩2.14重量部と高分子蛍光体Aをトルエンのみに溶解させた以外は実施例1と同じ方法で合成、洗浄、再沈を行ない、重合体0.84重量部を得た。これを高分子蛍光体2という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体2の繰返し単位とその末端構造を下記に示す。

【0051】

【化19】



該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.51×10^3 であった。ポリスチレン換算の数

平均分子量から求めた数平均重合度 n は4.7であった。該高分子蛍光体2の構造については $^1\text{H-NMR}$ で

確認した。

【0052】＜吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価＞実施例1と同じ方法で高分子蛍光体2の蛍光強度を求めた。高分子蛍光体2の蛍光強度は、表1に示すとおり、強かった。

【0053】比較例1

＜吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価＞参考例1で得られた高分子蛍光体Aの蛍光強度を実施例1と同じ方法で求めた。高分子蛍光体Aの蛍光強度は、表1に示すとおり、実施例1、2の高分子蛍光体1、2よりも弱かった。

【0054】参考例2

＜高分子蛍光体Bの合成＞参考例1で得られたホスホニウム塩9.56重量部、テレフタルアルデヒド1.34重量部を、クロロホルムに溶解させた。1.56重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのクロロホルム溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、イオン交換水、エチルアルコールを加えてから濃縮し、クロロホルムに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体4.20重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体Bと呼ぶ。高分子蛍光体Bの¹H-NMRスペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルがわずかに観測された。また、高分子蛍光体Bの繰り返し単位とその末端構造は、化17に示す高分子蛍光体Aと同様であるが、該高分子蛍光体Bのポリスチレン換算の数平均分子量は、 9.90×10^3 であった。ポリスチレン換算の数平均分子量から求めた数平均重合度nは21.1であった。該高分子蛍光体Bの構造については¹H-NMRで確認した。

【0055】実施例3

＜高分子蛍光体3の合成＞9-クロロメチルナフタレンより得られたホスホニウム塩0.50重量部と高分子蛍光体B0.45重量部とから実施例1と同じ方法で合成、洗浄、再沈を行ない、重合体0.35重量部を得た。これを高分子蛍光体3という。高分子蛍光体3の繰り返し単位とその末端構造は、高分子蛍光体1と同様で化18に示す。該高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 1.14×10^4 であった。ポリスチレン換算の数平均分子量から求めた数平均重合度nは23.7であった。該高分子蛍光体3の構造については¹H-NMRで確認した。

＜吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価＞実施例1と同じ方法で蛍光強度を求めた。高分子蛍光体3の蛍光強度は、表1に示すとおり、強かった。

【0056】比較例2

＜吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価＞実施例3と同じ方法で高分子蛍光体Bの蛍光強度を求めた。高分子蛍光体Bの蛍光強度は、表1に示すとおり、実施例3の高分子蛍光体3よりも弱かった。

り、実施例3の高分子蛍光体3よりも弱かった。

【0057】

【表1】

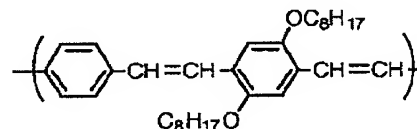
	蛍光の量子収率 (任意単位)
高分子蛍光体1	20.3
高分子蛍光体2	14.2
高分子蛍光体A	8.7
高分子蛍光体3	8.5
高分子蛍光体B	4.9

【0058】参考例3

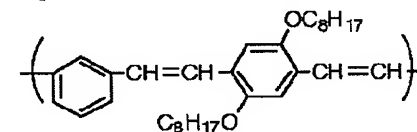
＜高分子蛍光体Cの合成＞参考例1で得られたホスホニウム塩9.56重量部、イソフタルアルデヒド0.6重量部、テレフタルアルデヒド0.6重量部を、エタノール-クロロホルム混合溶媒に溶解させた。1.08重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエタノール-クロロホルム溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、イオン交換水、エチルアルコールを加えて析出させ、これをクロロホルムに溶解し、エチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体2.37重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体Cと呼ぶ。用いた高分子蛍光体Cの繰り返し単位を化20と化21に、その末端構造を化22に示す。用いた原料と反応機構から、末端構造のアルデヒド基は化20、化21のビニレン基には結合せず、フェニル基に結合している。

【0059】

【化20】



【化21】



【化22】



【0060】実施例4

＜高分子蛍光体4の合成＞参考例1で得られたホスホニウム塩(I)10.6重量部、イソフタルアルデヒド0.6重量部、テレフタルアルデヒド0.6重量部を、エタノール-クロロホルム混合溶媒に溶解させた。1.17重量部のナトリウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエタノール

ークロロホルム溶液に滴下し、重合した。引き続き、この反応溶液に1-ビレンカルバルデヒド1.8重量部のクロロホルム溶液を加えた後、1.17重量部のナトリウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエタノール-クロロホルム溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次にこの沈殿をエタノールで洗浄、続いてエタノール-水混合溶媒で洗浄後、さらにエタノールで洗浄した。そして、この沈殿をトルエンに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体2.50重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体4と呼ぶ。さらに、トルエンとエチルアルコールを用いて再沈精製を行った。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体4の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は1-ビレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体4のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.9×10^3 であった。該高分子蛍光体4の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

【0061】＜素子の作成および評価＞スパッタリングによって、40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(以下PVCz)の1.0wt%クロロホルム溶液を用いて、ディッピングにより80nmの厚みで成膜した。次に得られた高分子蛍光体4の1.0wt%トルエン溶液を用いて、スピンコートにより50nmの厚みで成膜した。次いで、これを減圧下150℃で1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq_3)を0.1~0.2nm/sの速度で70nm蒸着した。最後に、その上に陰極としてアルミニウム-リチウム合金($\text{Al:Li}=100:1$ 重量比)を1

00nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $8 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下であった。この素子に電圧8.2Vを印加したところ、電流密度2.5mA/cm²の電流が流れ、輝度233cd/m²の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、9.32cd/Aであった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。さらに、この素子を定電流密度2.5mA/cm²で連続駆動したところ、初期の電圧8.3V、輝度は233cd/m²であったが、200時間後には電圧11.3V、輝度165cd/m²、500時間後には電圧12.9V、輝度138cd/m²であった。横軸に経過時間を取り、縦軸に輝度を対数目盛でとってプロットすると、輝度の低下速度は時間とともに小さくなり、400時間以降の変化はほぼ直線的になった。輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、初期輝度の半分の輝度になる点の時間をとることにより半減寿命を見積った。半減寿命は約1000時間と見積った。

【0062】比較例3

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに高分子蛍光体Cを用いた以外は、実施例4と同じ方法で素子を作成した。この素子に電圧10.3Vを印加したところ、電流密度2.5mA/cm²の電流が流れ、輝度170cd/m²の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、6.8cd/Aであった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。さらに、この素子を定電流密度2.5mA/cm²で連続して駆動したところ、初期の輝度は170cd/m²であったが、150時間後には輝度は半減した。

【0063】

【表2】

	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体4	8.2	2.5	233	9.32	1000
高分子蛍光体C	10.0	2.5	170	6.80	150

このように、実施例4の高分子蛍光体4を用いて作成した有機EL素子は、比較例3の高分子蛍光体Cの有機EL素子よりも、非常に高い発光効率を有し、しかも寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

【0064】実施例5

＜高分子蛍光体5の合成＞実施例4で1-ビレンカルバルデヒドの代わりに9-アントラルデヒドを1.61重量部用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体5を1.5重量部得た。仕込みモノマー種と反応手順から推定される高分子蛍光体5の繰返し単位は化20、化21であり、その末端構造は9-アントリルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体5のポリス

チレン換算の数平均分子量は、 2.7×10^3 であった。該高分子蛍光体5の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体5を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度2.5mA/cm²で駆動したところ、初期の輝度は82.5cd/m²であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約600時間と見積った。

【0065】実施例6

＜高分子蛍光体6の合成＞実施例4で1-ビレンカルバルデヒドの代わりに、2-フルオレンカルバルデヒドを用いた以外は実施例4と同様に反応し、高分子蛍光体6を得た。高分子蛍光体6の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。モノマーの仕込み量と反応手順から推定される高分子蛍光体6の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は2-フルオレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体6のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.0×10^3 であった。なお、該高分子蛍光体6の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体6を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $171\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約250時間と見積った。

【0066】実施例7

＜高分子蛍光体7の合成＞実施例4で1-ビレンカルバルデヒドの代わりに2-キノリンカルバルデヒドを用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体7を得た。高分子蛍光体7の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体7の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は2-キノリルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体7のポリスチレン換算の数平均分子量は、 3.0×10^3 であった。該高分子蛍光体7の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体7を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $132\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約200時間と見積った。

【0067】実施例8

＜高分子蛍光体8の合成＞実施例4で1-ビレンカルバルデヒドの代わりに4-メトキシベンズアルデヒド1.06重量部を用いた以外は実施例4と同様に反応させ、高分子蛍光体8を1.2重量部得た。高分子蛍光体8の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体8の繰返し単位は前記の化20と化21であり、その末端構造は4-メトキシフェニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体8のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.0×10^3 であった。該高分子蛍光体8の構造についてはIR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体8を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $187\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約350時間と見積った。

【0068】

【表3】

	電流密度 (mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体5	2.5	82.5	600
高分子蛍光体6	2.5	171	250
高分子蛍光体7	2.5	132	200
高分子蛍光体8	2.5	187	350
高分子蛍光体C	2.5	170	150

このように、実施例5～8の高分子蛍光体5～8を用いてそれぞれ作成した有機EL素子は、いずれも比較例3の高分子蛍光体Cの有機EL素子よりも、寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

【0069】実施例9

＜高分子蛍光体9の合成＞実施例4でテレフタルアルデヒドとイソフタルアルデヒドの代わりに、テレフタルアルデヒドのみを1.2重量部用いた以外は実施例4と同

様に反応させ、高分子蛍光体9を2.0重量部得た。高分子蛍光体9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体9の繰返し単位は前記の化20であり、その末端構造は1-ビレニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体9のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.6×10^3 であった。該高分子蛍光体9の構造についてはIR、

$^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体9を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $149\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約1000時間と見積った。

【0070】実施例10

＜高分子蛍光体10の合成＞実施例9で1-ピレンカルバルデヒドの代わりに4-メトキシベンズアルデヒドを1.06重量部用いた以外は実施例9と同様に反応させ、高分子蛍光体10を1.2重量部得た。高分子蛍光体10の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、アルデヒド基に由来するシグナルは見られなかった。用いた原料と反応機構から、高分子蛍光体10の繰返し単位は前記の化20であり、その末端構造は4-メトキシフェニルである。GPCにより得られた、該高分子蛍光体10のポリスチレン換算の数平均分子量は、 4.0×10^3 であった。該高分子蛍光体10の構造については

IR、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体10を用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $180\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約400時間と見積った。

【0071】比較例4

＜素子の作成および評価＞高分子蛍光体4の代わりに、高分子蛍光体Bを用いた以外は実施例4と同様に有機EL素子を作成した。この素子を定電流密度 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で駆動したところ、初期の輝度は $172\text{cd}/\text{m}^2$ であった。輝度の低下速度は時間とともに小さくなった。また、実施例4と同様に、輝度の低下が対数目盛で直線的になったところを外挿して、半減寿命は約300時間と見積った。

【0072】

【表4】

	電流密度 (mA/cm^2)	輝度 (cd/m^2)	半減寿命 (時間)
高分子蛍光体9	2.5	149	1000
高分子蛍光体10	2.5	180	400
高分子蛍光体B	2.5	172	300

このように、実施例9、10の高分子蛍光体9、10を用いてそれぞれ作成した有機EL素子は、いずれも比較例4の高分子蛍光体Bの有機EL素子よりも、寿命が長いなど、優れたEL特性を示した。

【0073】

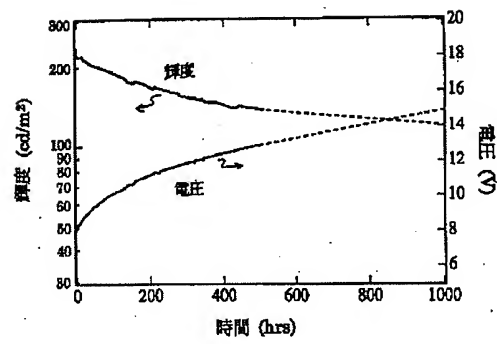
【発明の効果】本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光を有している上、有機溶媒に可溶であり、安定性も優れているので、有機EL素子の発光材料、色素レーザー用の色素等として用いることができる。また、本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子は、作成が容易で、また優

れた発光特性を示し、長寿命であるので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例4における有機エレクトロルミネッセンス素子を $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続駆動した時の輝度、電圧の変化を経過時間に対してプロットした図（500時間までの実線は、実測値を示し、500～1000時間の点線は、この実線を直線で外挿したものを示す。）。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大島 真起子
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内